

仙台八木山局所域における地表レベルオゾンと二酸化窒素濃度の空間分析

著者	丸尾 容子, 川口 大樹
雑誌名	東北工業大学紀要 I 理工学編
号	35
ページ	1-9
発行年	2015-03-31
URL	http://id.nii.ac.jp/1241/00000013/



仙台八木山局所域における地表レベルオゾンと 二酸化窒素濃度の空間分析

丸 尾 容 子*・川 口 大 樹**

Spatial Analysis of Ground Level Ozone and Nitrogen Dioxide Concentration in Small Area, Yagiyama Sendai, Miyagi

Yasuko YAMADA MARUO and Daiki KAWAGUCHI

Abstract

This work describes the spatial analysis of NO_2 and ground level O_3 levels in Yagiyama, Sendai, Miyagi from August to September 2014. NO_2 was determined using the developed passive sensor, and O_3 was determined using the combination of the developed passive detection paper and RGB image analysis method. Ten samples were collected at daytime, placed at different monitoring site locations. The monitoring sites were divided into two groups. One was along the road and another was away from the road. The average NO_2 and O_3 concentration was found to be 13.6 ppb and 29.2 ppb, respectively. We investigated the relationship between O_3 and NO_2 as a function of monitoring location. We obtained the positive correlation between NO_2 and O_3 levels at locations away from the roadside, and obtained the negative correlation between NO_2 and O_3 levels at locations along the road. We also estimated the background level of NO_2 at locations far from the road, and it was found that the level of fine day and cloudy day was 4.5 ppb and 14ppb, respectively.

1. はじめに

公害の時代であった 20 世紀を過ぎ、21 世紀に入っても大気汚染物質による環境汚染はいまだに大きな問題である。特に環境基準が設定されている物質のうちで光化学オキシダントは環境基準の達成率がほぼ 0% であり、21 世紀の環境汚染物質としてその低減が課題となっている^{1,2)}。光化学オキシダントは、1 次汚染物質と呼ばれる窒素酸化物や揮発性有機物質が太陽からの紫外線を受けて大気中で光化学反応が起こり生成する 2 次汚染物質であり、その生成機構は複雑である。また原因物質の窒素酸化物は濃度分布が局所的であることが報告されており³⁻⁵⁾、光化学オキシダントの主成分であるオゾン (O_3) と二酸化窒素 (NO_2) の局所分布は光化学オキシダントの生成機構の研究に基礎的な情報を与えると考えられる。

O_3 や NO_2 の濃度測定については、複数の報告がある。しかし、そこで用いられている方法と結果は大型の測定器を用いた数キログリッドの濃度分布であったり⁶⁻¹³⁾、パッシブサンプラーを用いた長時間での平均の濃度分布であったりして¹⁴⁻¹⁶⁾、短時間での局所濃度分布の報告ではない。我々は大気汚染物質の短時間での測定が可能なパッシブサンプラーを研究開発しており¹⁷⁻¹⁸⁾、それらを用いて大学の立地する仙台市太白区八木山地区での測定を行ったのでその結果について報告する。

2. 実 験

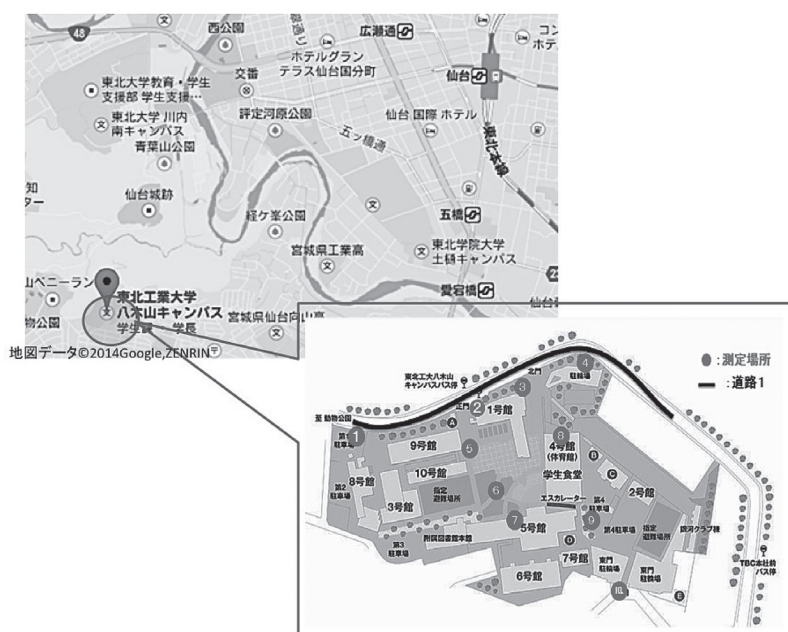
2.1 測定場所

測定場所には大学の立地する仙台市太白区八木山香澄町を選定した。太白区八木山は仙台市の南西に位置する山の斜面に広がる古くからの住宅街である。2015 年には地下鉄が開通することとなっているが現在はその主要な交通手段はバスか自家用車である。東北工大

2014 年 10 月 21 日受理

* 環境エネルギー学科 教授

** 学科 学生

図1 NO₂ 及び O₃ 濃度の測定場所

八木山キャンパス周辺には多くの住民が居住し、1時間でのバスは日中平均して片車線で約6本である。山の斜面であるため、車道はほぼ1車線である。仙台市の地図と東北工業大学での測定地点の地図を図1に示す。測定点は丸で示す10点とした。東北工業大学八木山キャンパスバス停の面する道路1が主要な道路であり、この道路沿いに4点の測定点を設定し、そのラインに垂直な2線で各3点を設定した。各測定点の写真を図2に示す。また測定点の特徴を表1に示す。

2.2 測定日および気象データ

測定日は2014年8月22日から9月30日の間から雨天以外の7日間を選んで行った。測定時間は光化学反応が活発に起こると考えられる12時から15時とした。各測定日の気象条件(降水量, 気温, 湿度, 風速, 風向, 天気, 雲量, UVインデックス)をUVインデックス以外の気象条件は仙台市気象台のデータより取得し¹⁹⁾, UVインデックスは気象庁の紫外線情報より取得した²⁰⁾。

2.3 交通量

道路1の交通量は目視により、15分間カウントした。

2.4 二酸化窒素の測定

我々の研究グループではすでに多孔質ガラスとザルトマン試薬の組み合わせによる高感度・高選択性を持つパッシブセンサを開発している²¹⁾。そこでこのセンサ素子を用いて測定を行った。センサ素子は図3に示すように前面が外気に接したプラスチックケースに入れ、片面の端をクリップで留めて、中を黒く塗った紙コップの中にクリップを糸でつるし、光を遮蔽し、コップの開口部より空気の流れが起こるようにして、実験場所の高さ約1.5mのところ設置した。センサ素子は525nmの吸光度の暴露前と暴露後の差が、暴露の積算NO₂濃度と比例することが判っている。そこで暴露前後の吸光度を測定し、NO₂濃度に変換した。吸光度の測定はU-4100(日立製)で行った。センサ素子は蓄積型であり、暴露終了後の吸光度変化はないことから、525nmの吸光度が3付近までは繰り返し使用可能である。そのため、1日の暴露終了後のセンサ素子をアルミコートプラスチックバックに保管して、次の測定日にはそれを取り出し、初期吸光度を測定し再び使用した。初期吸光度は原理的には前回の暴露終了後の吸光度と同じはずであるが、センサ保管時にプラスチックバック中に二酸化窒素が入り込む可能性があると考え、暴露初期に再び測定することとした。



図2 測定点の写真

表1 測定点の特徴

測定点	特徴	進路1からの距離 (m)
1	道路沿い	—
2	バス停付近, 道路沿い	—
3	バイク駐輪場入口付近 (バイク多め), 道路沿い	—
4	道路沿い, 駐輪場境界	—
5	大学正門入口付近	32
6	来客者駐車場と芝生の境界	64
7	中庭芝生上	79
8	体育館建物より5m離れた地点	53
9	駐車場付近	149
10	大学と住宅街の境界, 坂道横	127

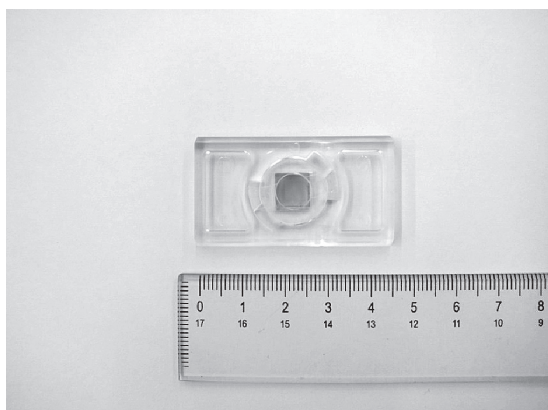


図3 二酸化窒素センサ素子

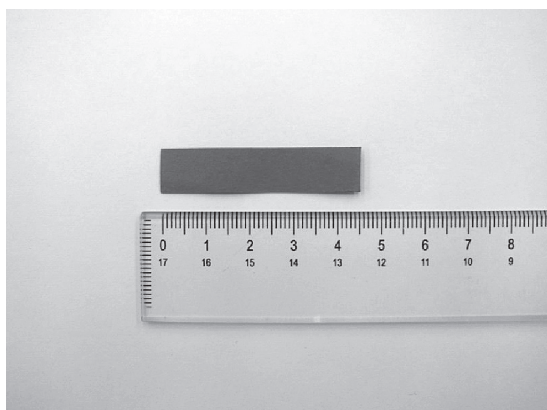


図4 オゾン検知紙

2.5 オゾンの測定

我々の研究グループはすでにろ紙とインジゴカルミンの組み合わせによる高感度なパッシブ検知紙を開発している¹⁸⁾。そこでこの検知紙を用いて測定を行った。検知紙は図4に示すように1 cm×5 cmのサイズであり、片面の端をクリップで留めて、NO₂測定時と同様に中を黒く塗った紙コップの中にクリップを糸でつるし、光を遮蔽し、コップの開口部より空気の流れが起こるようにして、実験場所の高さ約1.5 mのところに設置した。センサ素子の評価は次に示すように画像を用いて行った。

あらかじめ標準状態で暴露して、O₃積算暴露量と対応した、図5に示すような4段階の色見本を作製した。色見本と未暴露のオゾン検知紙、暴露後のオゾン検知紙を同じ照明の下で同一の画像としてデジタルカメラで撮影した。その後、色見本の各段階の色、未暴露のオゾン検知紙の色、暴露後のオゾン検知紙の色のRGB値の取得を行った。RGB値はGETRGB (Vector)を用いて、各色に対し任意の10点の測定を行い、その値を平均してRGB値とした。測定場所は10箇所あるので、画像は各々の測定日に対し10枚あり、各々にRGB解析を行った。

色見本のRGB値とO₃積算暴露量の相関を解析した結果、R/B値(RとBの比)とR-B値(RとBの差)がO₃積算暴露量との相関が良かった。そこで各測定日の各測定点の画像(7日×10枚)において、各積算量の画像について10点ずつRGB値を取得し、積算濃度との関係を求めた。結果を図6-1、6-2に示す。図6-1がR/Bの結果、図6-2がR-Bの結果である。

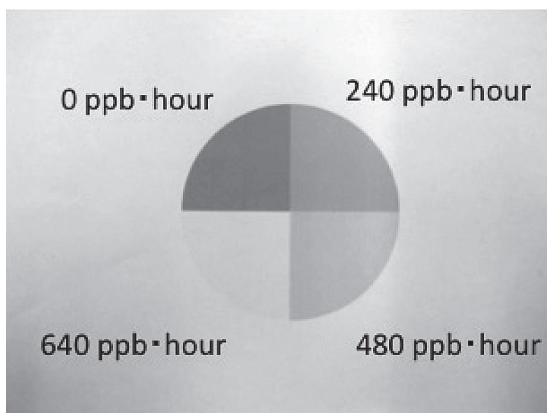


図5 色見本

いずれにおいても両者には線形の関係が成り立ち、決定係数は各々0.99, 0.97であった。また各々の濃度でのR/B値とR-B値の平均値、標準偏差、変動係数を表2に示す。R-B値よりR/B値の方が線形性および変動係数の両方が優れているので、本研究ではR/B値をO₃濃度算出に用いることとした。また、オゾン検知紙は湿度条件により色の深度が変わってくるために、暴露サンプルの撮影時には未暴露で暴露の温度湿度条件で平衡になったオゾン検知紙を用意して、同時に測定した。その後未暴露のオゾン検知紙の値を0 ppb×hourとなるように色見本の0 ppb×hourとの差を測定値に加えてO₃濃度を算出した。その後25°C, 40%を標準条件として感度補正を行った。感度の補正値は既に報告してある値を用いた¹⁸⁾。また検知紙は

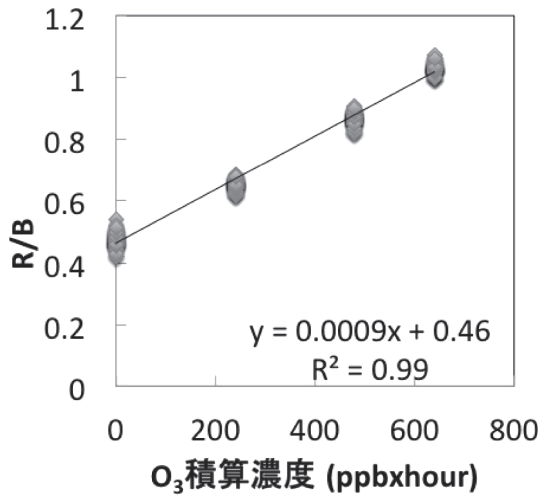


図 6-1 オゾン濃度と R/B 値の関係

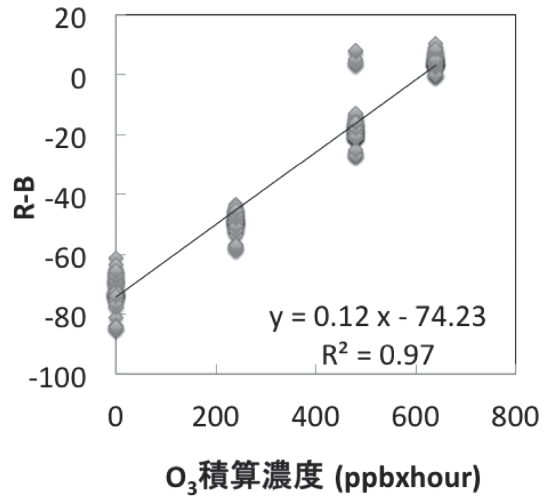


図 6-2 オゾン濃度と R-B 値の関係

表 2 オゾン積算濃度と R/B 値, R-B 値の関係

オゾン 積算濃度 (ppb×hour)	R/B			R-B		
	平均	標準偏差	変動係数	平均	標準偏差	変動係数
0	0.477	0.0228	0.0478	-71.9	4.97	-0.0692
240	0.655	0.0159	0.0242	-48.9	3.38	-0.0691
480	0.870	0.0192	0.0221	-16.3	7.89	-0.483
640	1.03	0.0154	0.0149	4.71	2.21	0.469

両面暴露であり、両面暴露は片面暴露の 1.54 倍の感度があることが実験により確かめられたので、その補正も行った。

3. 測定結果及び考察

3.1 気象条件

表 3 に気象条件の結果を示す。温度と湿度の平均値を算出し、その値を用いてオゾン検知紙の感度の補正を行った。

気温は 8 月 22 日のみが 29℃ 付近で、他は 23-25℃ であった。湿度においては 8 月 22 日と 9 月 8 日のみが 75-78% R.H. で高湿度であり、他は 35-45% R.H. の比較的低湿度であった。

3.2 交通量

表 4 に道路 1 の交通量計測の結果を示す。いずれの日においても 1 分で約 10 台前後の交通量があり、交通量はかなり多かった。

3.3 二酸化窒素およびオゾン濃度の測定

二酸化窒素濃度の平均値は 13.6 ppb、オゾン濃度の平均値は 29.2 ppb であった。二酸化窒素濃度の環境基準値は 8 時間平均で 40-60 ppb 以下であるので、二酸化窒素濃度は十分に低いことが判った。測定点 2 はバス停の横であり、多くのバスが停車する場所であるが 40 ppb を超えることはなかった。これは主要幹線に比較すると道路 1 の交通量が少ないためと考えられる。O₃ 濃度は、光化学オキシダント（光化学オキシダントの 90% 以上が O₃）として環境基準が設定されており、その値は 1 時間値で 60 ppb である。測定結果は

表3 測定時の気象データ

測定日	時刻	降水量 (mm)	気温 (°C)	湿度 (%)	風速 (m/s)	風向 (m/s)	天気	雲量	UV イン デックス
2014.8.22	12:00	—	28.9	78	2.9	南東	晴れ	2	7
	13:00	—	28.9	76	4.4	南東			6
	14:00	—	28.6	77	4.0	南東			5
	15:00	—	28.4	78	3.9	南東	晴れ	2	3
2014.9.8	12:00	—	24.3	75	1.8	南東	曇り	10—	3
	13:00	—	23.6	74	2.4	東南東			3
	14:00	—	23.7	75	4.4	南南東			3
	15:00	—	23.9	69	3.9	南南東	晴れ	2	2
2014.9.12	12:00	—	24.9	42	4.0	西北西	晴れ	7	3
	13:00	—	25.1	44	1.7	北			5
	14:00	—	25.7	38	4.9	西北西			3
	15:00	—	24.6	39	5.4	西北西	晴れ	7	2
2014.9.18	12:00	—	21.7	46	6.3	西北西	晴れ	6	5
	13:00	—	22.2	34	8.8	西北西			5
	14:00	—	23.0	29	5.5	北西			3
	15:00	—	22.6	31	6.6	西北西	晴れ	3	2
2014.9.19	12:00	—	23.9	40	5.1	北西	晴れ	3	
	13:00	—	24.8	36	4.3	西北西			
	14:00	—	24.8	34	4.8	西			
	15:00	—	24.7	34	5.2	西北西	晴れ	4	
2014.9.22	12:00	—	22.7	41	2.6	北	晴れ	7	5
	13:00	—	23.4	42	4.8	北			4
	14:00	—	23.5	39	5.0	北北西			3
	15:00	—	24.4	29	6.8	北北東	晴れ	2	2
2014.9.30	12:00	—	24.6	39	5.3	西北西	晴れ	8	5
	13:00	—	24.0	46	4.5	北北西			4
	14:00	—	23.7	45	5.4	北西			3
	15:00	—	23.0	48	3.0	北北西	曇り	9	1

表4 交通量データ

測定日	15分台数(台)	平均台数(台/分)
2014.8.22	138	9.2
2014.9.8	137	9.1
2014.9.12	140	9.3
2014.9.18	135	9
2014.9.19	142	9.5
2014.9.22	134	8.9
2014.9.30	172	11.5

29.2 ppb と環境基準値以下であるが、77 個の測定結果のうち 60 ppb を超えた個数が 5 個で、100 ppb を超えた時もあった。測定日が、比較的 O₃ が高濃度になりやすい夏の日中に限定されていたこともあるが、O₃ 濃度について比較的高濃度の地域であることが判った。

次に、O₃ 濃度と NO₂ 濃度の相関の考察を行った。

NO₂ 濃度及び O₃ 濃度の相関を考察するにあたり、場合分けを行った。はじめに、道路近傍の測定点(No. 1～No. 4)と道路近傍ではない測定点(No. 5～No. 10)に分類した。その後気象条件により各々のデータを下記の 2 つに分類した。

① 曇り：9月8日，9月12日

② 晴れ：8月22日，9月18日，9月19日，9月22日，9月30日

各条件での道路近傍と道路近傍ではない測定点の NO₂ 濃度と O₃ 濃度の相関を求めた。① 条件の結果を、図 7-1 及び 7-2 に示す。道路近傍では NO₂ 濃度と O₃ 濃度は負の相関を示し、近似直線の傾きは -0.68、相関係数は -0.91 であった。道路近傍ではないところでは正の相関を示し、近似直線の傾きは 4.63、NO₂ 濃度の切片は 14 ppb、相関係数は 0.78 であった。② 条件の結果を、図 8-1 及び 8-2 に示す。道路近傍では NO₂ 濃度と O₃ 濃度はほとんど相関がなかった。道路近傍ではないところでは正の相関を示し、近似直線の傾きは 5.89、NO₂ 濃度の切片は 4.5 ppb、相関係数は 0.86 であった。

これらの結果より、道路から離れた地点においては天候の晴れ、曇りのいずれの場合でも NO₂ 濃度と O₃ 濃度は正の相関があり NO₂ 濃度の約 5 倍量の O₃ が存在すること、また NO₂ のバックグラウンド濃度は、曇

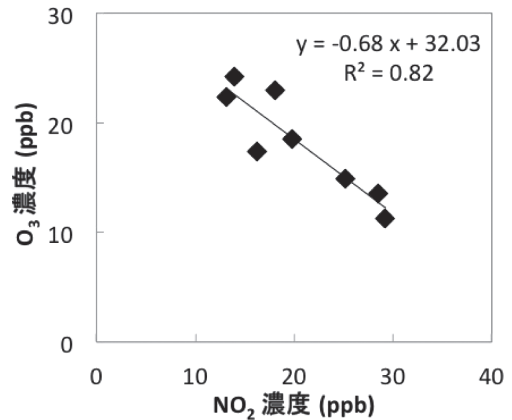


図 7-1 NO₂ 濃度と O₃ 濃度の相関
道路沿い，曇り

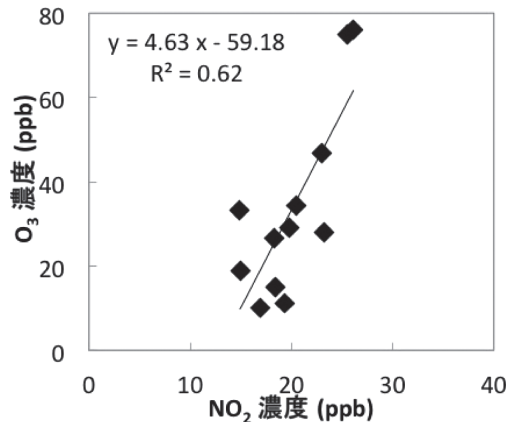


図 7-2 NO₂ 濃度と O₃ 濃度の相関
道路より離れた地点，曇り

りの場合は晴れに比較して約 10 ppb 高いことが明らかになった。

NO₂ 濃度と O₃ 濃度の相関について研究された報告では、道路近傍での負の相関が報告されている^{7,12,13,15)}。これは図 7-1 に示した結果と一致する。これは自動車から発生される NO が O₃ と反応して NO₂ を生成する反応が主として起こっており、発生源での傾向と考えられる。

道路近傍でないところでの NO₂ 濃度と O₃ 濃度についての報告はほとんどなく、O₃ 濃度が高くなることのみが報告されている^{10,15)}。本測定の結果も道路近傍ではないところの O₃ 濃度が道路近傍よりも高い値を

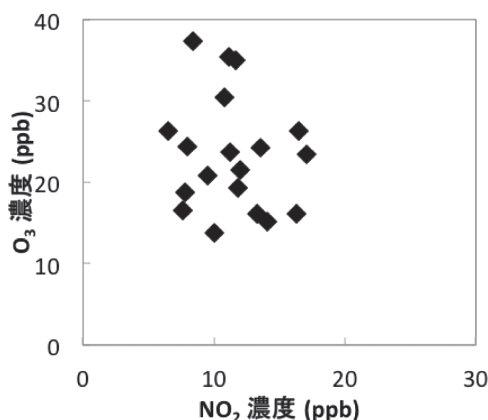


図 8-1 NO₂ 濃度と O₃ 濃度の相関
道路沿い, 晴れ

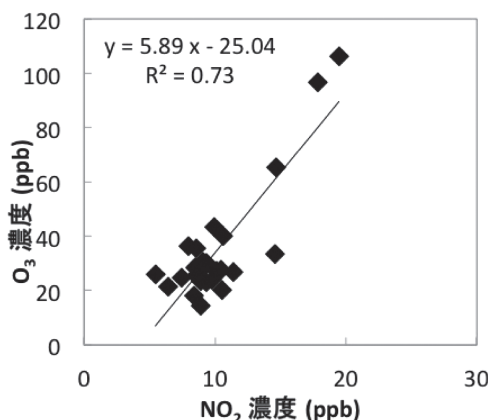


図 8-2 NO₂ 濃度と O₃ 濃度の相関
道路より離れた地点, 晴れ

示しており, これら報告に一致する。また本測定ではさらに, 図 7-2, 8-2 に示したような正の相関が測定された。これは道路近傍でないところは光化学反応が両者の濃度を決定するのに支配的になっているためと考えられる。また曇りの場合に NO₂ 濃度のバックグラウンド濃度が高い原因としては, 曇りの場合, 道路近傍での O₃ 濃度の減少が顕著であり, O₃ と NO の反応により生成された NO₂ 濃度が高いためと考えられる。

4. ま と め

研究室で開発した高感度な NO₂ と O₃ のパッシブサ

ンプラーを用いて, 仙台市八木山東北工業大学キャンパス周辺での濃度測定を行った。その結果, 道路近傍では O₃ 濃度と NO₂ 濃度の負の相関が測定された。また, 道路近傍ではない測定点においては O₃ 濃度と NO₂ 濃度が正の相関をもち, NO₂ の 5 倍量の O₃ が存在することが明らかになった。また, 道路近傍ではない地点の NO₂ のバックグラウンド濃度は晴れと曇りの気象条件に依存しており, 曇りの条件の方が約 10 ppb 高いことが判った。この時に道路近傍では O₃ 濃度が晴れの時より低下しており, 道路近傍での O₃ と NO の反応の結果がより反映されたためと考えられる。

参 考 文 献

- [1] 鈴木伸 他: 大気環境問題の変遷, 大気環境学会誌, Vol. 44, No. 6 (2009), p. 292-329.
- [2] 嵐谷圭一 他: 大気環境研究の新展開, 大気環境学会誌, Vol. 44, No. 6 (2009), p. 330-348.
- [3] Y. Y. Maruo, et al.: Measurement of local variations in atmospheric nitrogen dioxide levels in Sapporo, Japan, using a new method with high spatial and high temporal resolution, Atmos. Environ. Vol. 37 (2003), p. 1065-1074.
- [4] A.M. Chaney, et al.: NO and NO₂ interconversion downwind of two different line sources in suburban environments, Atmos. Environ. Vol. 45, No. 32 (2011), p. 5863-5871.
- [5] Y. J. Wang, et al.: Modeling the chemical evolution of nitrogen oxides near roadways, Atmos. Environ. Vol. 45, No. 1 (2011), p. 43-52.
- [6] S.S. Ahmad, et al.: Spatial and temporal analysis of ground level ozone and nitrogen dioxide concentration across the twin cities of Pakistan, Environ. Monit. Assess., Vol. 185, No. 4 (2013), p. 3133-3147.
- [7] I. Mavroidis, M. Ilia: Trends of NO_x, NO₂ and O₃ concentrations at three different types of air quality monitoring stations in Athens, Greece, Atmos. Environ. Vol. 63, No. 1 (2012), p. 135-147.
- [8] A. Melkonyan, W. Kuttler: Long-term analysis of NO, NO₂ and O₃ concentrations in North Rhine-Westphalia, Germany, Atmos. Environ. Vol. 60 (2012), p. 316-326.
- [9] Y. Kim, J.-M. Guldman: Impact of traffic flows and wind directions on air pollution concentrations in Seoul, Korea, Atmos. Environ. Vol. 45, No. 16 (2011), p. 2803-2810.
- [10] A. Lozano, et al.: Air quality monitoring network design to control nitrogen dioxide and ozone, applied

- in Granada, Spain, *Ozone Sci. Eng.* Vol. 33 No. 1 (2011) 80-89.
- [11] H. Minoura, et al. : Observation of the primary NO₂ and NO oxidation near the trunk road in Tokyo, *Atmos. Environ.* Vol. 44 No. 1 (2010), p. 23-29.
- [12] S. Reich, et al. : An analysis of secondary pollutants in Buenos Aires city, *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 119, No. 1/3 (2006), p. 441-457.
- [13] A.C. Vandaele, et al. : UV Fourier transform measurements of tropospheric O₃, NO₂, SO₂, benzene and toluene, *Environ. Pollut.*, Vol. 116 No. 2 (2002), p. 193-201.
- [14] S. Vardoulakis, et al. : Intra-urban and street scale variability of BTEX, NO₂ and O₃ in Birmingham, UK : Implications for exposure assessment, *Atmos. Environ.* Vol. 45, No. 29 (2011), p. 5069-5078.
- [15] P. Martin, et al. : Ozone and nitrogen dioxide levels monitored in an urban area (ciudad real) in central-southern Spain, *Water Air Soil Pollut.* Vol. 208 No. 1-4 (2010) p. 305-316.
- [16] B. Beckerman, et al. : Correlation of nitrogen dioxide with other traffic pollutants near major expressway, *Atmos. Environ.* Vol. 42, No. 2 (2008), p. 275-290.
- [17] T. Tanaka, et al. : A ppb-level NO₂ gas sensor using coloration reactions in porous glass, *Sens. Actua. B*, Vol. 56 (1999) p. 247-253.
- [18] Y.Y. Maruo, et al. : Development and evaluation of ozone detection paper, *Sens. Actua. B*, Vol. 135 (2009) p. 575-580.
- [19] 気象庁 | 紫外線情報分布
<http://www.jma.go.jp/jp/uv/>
- [20] 気象庁 | 過去の気象データ検索
http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=34&block_no=47590&year=&month=&day=&view=
- [21] Y.Y. Maruo, et al. : Development of highly sensitive nitrogen dioxide monitoring device and its application to wide-area ubiquitous network, *Sens. Actua. B*, Vol. 173 (2012) p. 191-196.